

醇酸树脂工艺学

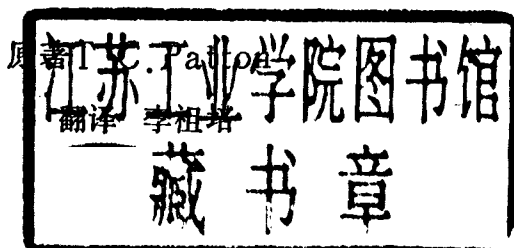
——配方技术及有关计算



醇 酸 树 脂 工 艺 学

— 配方技术及有关计算

译自《Alkyd Resin Technology Formulating
Techniques and Allied Calculations》



天津市油漆总厂技术情报站

天津市涂料与应用信息咨询出版中心

1989年

该书系我国涂料工业创始人之一，著名的高级工程师李祖培先生于1963年根据著名学者T、C、Patton所著《Alkyd Resin Technology Formulating Techniques and Allied Calculations》的英文版译稿整理而成。

《醇酸树脂工艺学—配方技术及有关计算》一书对于醇酸树脂制造理论研究和生产实践极为有用，是现今出版的有关醇酸树脂及其改性技术论著的基础。该书概念贴切准确；机理探讨深入；配方设计、计算方法系统、简明。曾被国内外有关学者、专家和工程技术人员视为基础的、权威的醇酸树脂配方设计书籍。其理论联系实际、图文并茂；文句简明，公式、例解甚多；尤以表格（161个）和算图（20幅）描述见长。实为一本基础性和常用的工具书。

本书1963年由化工部天津油漆厂技术情报站内部出版。以后又据需要于1979年由天津市油漆总厂技术情报站重印，内部发行。先后共印1500册。因印数估算过紧，致使该书很快被订缺。近年来，仍有不少专业技术人员索购。为不失众望，满足读者要求，现予再版重印，内部发行。

文中的图、表题为编者所加。

本书责任编辑：李潜德，技术审校：倪玉德，插图：李潜德。

醇酸树脂工艺学

—配方技术及有关计算

天津市油漆总厂技术情报站

天津市涂料与应用信息咨询出版中心

内部出版发行

天津市南仓道东头

天津市大邱庄印刷总厂印刷

开本850×1168 1/32 印张，5

1989年1版1次印刷

工本费 3.90元

目 录

第一章	概 论	(1)
第二章	影响醇酸树脂生产的几项因素	(13)
第三章	醇酸树脂反应的控制	(25)
第四章	醇酸树脂计算导言	(27)
第五章	醇酸树脂理论配方设计	(32)
第六章	醇酸树脂实用配方设计	(76)
第七章	以其他高分子改性的醇酸树脂	(129)
第八章	醇酸树脂及其成膜性能的计算	(144)
第九章	醇酸树脂计算图	(152)

第一章 概 论

一、醇酸树脂的重要性

从出现醇酸树脂的35年以来,产量每年都有增长,现已增至年产量超过5亿磅。因而醇酸树脂比其他漆用合成树脂都重要,油漆工业中使用的合成树脂,醇酸几乎占了一半,使美国油漆工业的年产值达到20亿美元

在合成树脂的反应中,醇酸反应被认为是一个比较多变的。没有一种树脂内部变化象醇酸这样大,也没有一种树脂与其他高分子经物理或化学改性后,比醇酸改性树脂用途更广。常用以改性醇酸的高分子如表1。

表1—1 常用以改性醇酸树脂胶的高分子

物理改性	化学性质
硝酸纤维	苯乙烯
尿醛树脂	酚醛树脂
三聚氰胺甲醛树脂	有机硅
氯化橡胶	环氧树脂
氯化石蜡	异氰酸
	甲 醛

本书的目的就是为了说明有关这个著名树脂的理论与计算。

二、醇酸树脂的化学性质

醇酸树脂或简称醇酸是由有机多元酸(以后简称多元酸)与多元醇反应生成的韧性胶状产品。广泛的来讲,这类酯化反应将产生一大类聚酯,醇酸与其他聚酯的主要区别是醇酸中含有一部分一元酸(常常是脂肪酸)典型结构如图1。

理论上任何多元醇与多元酸反应，都可产生醇酸树脂，但从生产工艺，漆膜性能和价格观点来衡量，仅有一部分原料适合工业生产之用，如表1-2。（见第5~9页）

醇酸树脂是由许多小分子合成的高分子产品。以化学反应将小分子联结在一起形成网状结构的方法叫做聚合反应。醇酸反应常常是仅有一种付产物（常常是水）。这种生产方法可认为是一种缩合反应。醇酸最终产品是一种缩合高分子。

两种分子的化学结合，必须依靠它们相互的化学反应性。如图1代表着两种分子的化合键之间发生的典型反应。羧基与羟基之间的反应叫做酯化反应，这种反应是醇酸反应的基础。

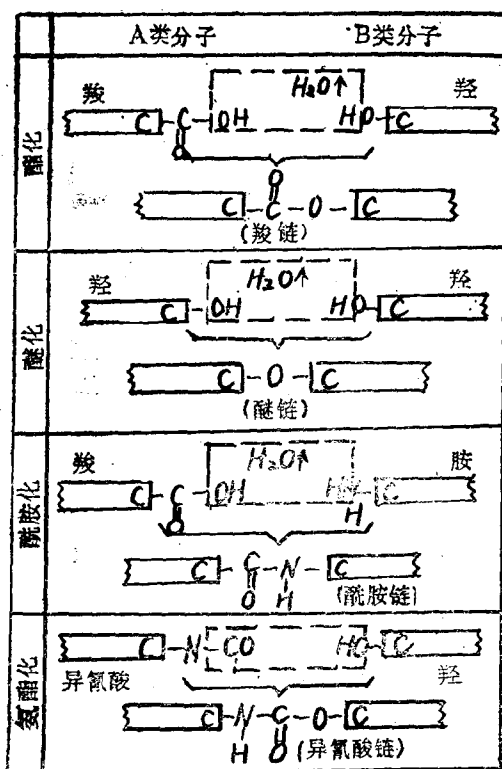
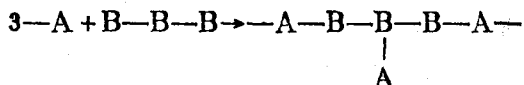


图1-1 四类典型缩合反应的化学

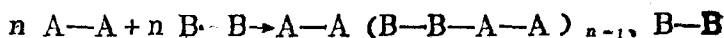
如果每个分子仅有一个反应基，那就是如果它们都是单官能性的分子，很明显甚至反应达100%完全，也不会发生聚合反应。产品中的分子，不会多于双分子化合物。设A与B均系单官能性分子， $-A + B \rightarrow -A \cdot B-$

事实上如果仅有一种分子仍有一个反应基（另一种可有2个或多个反应基）。仍不能形成真正聚合反应。充其量也不过是由单官能分子满足多官能分子所要求的联接点而已，最大分子也不过如此，如：



纵然形成的多官能性分子是很大的，永远不能达到无限交联的阶段，而这种交联才是真正高分子结构的标志。

如果两种分子没有一种是单官能的（它们可能是二、三、四或多官能的）。这样就可将分子联结在一起形成无限的网状结构，生成大的高分子，官能度的概念用于设计醇酸树脂是合适的。



首先要指出的是设计醇酸的技术人员须要经常照顾到醇酸树脂性能的两个方面。为了成膜性能好，在可能范围内把分子量做得越大越好，同时又不能过大，否则炼制难以控制（变成不易控制的胶状）或制成漆后储存性不稳定，因此设计时必须时刻留意，既不能使高分子过大，也不能使它们过小，这是一种技术。这本书内的设计原则是一般炼制反应完成100%时尚未成胶。

1、直链与支链

这里把二官能分子叫做直链分子。三、四或更高的官能分子叫作支链分子。

直链分子间反应可形成无限大的分子链，也可形成环状。支链分子间反应除形成分子链外，还因支键把分子链连接在一起形

成型型高分子网状结构如图2，这就是交联结构。



图1-2 代表直链与交联高分子结构图

2、热塑与热固

直链高分子而无支链（无交联）者，一般是热塑型，就是说高分子是可熔体，在加热与加压之下可作成一个新形状，即有可塑性。交联高分子一般是热固性、高分子为不熔型，加热加压都不变形，它们无再塑可能性。交联高分子的刚性和抗热变形性，可理解为高分子内部许多点由交联固定起来，支链分子的移动受到限制，因而增强了它的结构。但如牺牲直链的伸展而使交联过多时，高分子将变脆。

三、醇酸树脂计算用的表格

使用表格形式来建立和记录各项数据，对醇酸树脂的计算既有很大方便，又容易了解。例如醇酸树脂的原料可列在左端，这些原料的比例与常数的名称可横列在表顶。

在解答问题之前，先把已给的数据填在表的适当位置，计算的数值求出之后，再行填入表格中。计算直接记录入表，各项数据一目了然。同时校正也有参考数据。本书内将有大量问题用这种记录方法解答。

许多醇酸树脂重要原料的当量值列入表1—2。一个当量值 E 可由它的酸值 A N 计算如：

$E = 56 \cdot 100 / AN$ 、也可以由羟基含量（重量%）来计算如： $E = 1700 / OH$ 重量%。

表1-2 有代表性的醇酸树脂原料的当量值及其它性能

	E 值	固体或液体 (s) (L)	熔点 °C	沸点 °C	密度 磅/加仑	比重
一官能的酸及酸酐						
松香酸 302.4 $C_{19}H_{29} \cdot COOH$		S	175		8.9	1.07
苯甲酸 122.1 $C_6H_5 \cdot COOH$		S	122	249	10.6	1.27
对叔丁基苯甲酸 178.1 $(CH_3)_2C(C_6H_4) \cdot COOH$		S	165		9.6	1.15
六碳酸 116.2 $CH_2(CH_2)_4 \cdot COOH$ <i>Caproic acid</i>		L		206	7.7	0.93
八碳酸 144.2 $CH_2(CH_2)_6 \cdot COOH$ <i>Caprylic acid</i>		L		240	7.6	0.95
十碳酸 172.3 $CH_2(CH_2)_8 \cdot COOH$ <i>Capric acid</i>		S	32	270	7.5	0.90
蓖麻油酸 297 $C_{17}H_{33}O_2 \cdot COOH$		L			7.8	0.94
椰子油酸 205 $CH_2(CH_2)_{10} \cdot COOH$		L			2.3	0.88
棉子油酸 276 $CH_2(CH_2)_{10} \cdot COOH$		L			7.5	0.90
八豆酸 86.1 $CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$ <i>Crotonic acid</i>		S	72	129	8.1	0.77
脱水蓖麻油酸 280 $C_{17}H_{31} \cdot COOH$		L			7.5	0.90
2-乙六酸 144.2 <i>2-ethyl hexanoic acid</i>		L		230	7.6	0.91
月桂酸 200.3 $CH_2(CH_2)_{10} \cdot COOH$ <i>Lauric acid</i>		S	45	300	7.4	0.88

亚油酸	280.4	L		7.5	0.90
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$					
<i>Linoleic acid</i>					
次亚油酸	278.4	L		7.6	0.91
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$					
<i>Linolenic acid</i>					
油酸	282.5	L		7.5	0.90
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$					
<i>Oleic acid</i>					
九碳酸	158.2	L	253	7.6	0.91
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$					
<i>petargonic acid</i>					
松香 (AN=165)	3.40	S	82	8.9	1.07
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$					
豆油酸	280	L		7.5	0.9
松桨油酸(塔油酸)					
AN=195	288	L		7.5	0.9
AN=192	292	L		7.5	0.9
二官能的酸及酐					
己二酸	131.1	S	152	11.4	1.37
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$					
壬二酸	188.2	S	107	8.6	1.03
<i>Azelaic acid</i>					
HET	194.4	S	210		
$\text{HOOC}(\text{H}_7\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{COOH}$					
<i>Chlorendic acid</i>					
HET酐	185.4	S	240	14.4	1.73
$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{CO})_2\text{O}$					
<i>Chlorendic anhydride</i>					
反丁烯二酸	58	S	200°C	13.6	1.63
升华					
$\text{HOOCCH}:\text{CHCOOH}$					
<i>fumaric acid</i>					
间苯二甲酸	83.1	S	354	12.3	1.54

HOOC (C₆H₄) COOH (IPA)

顺丁烯二酸酐 49 S 55 200 12.2 1.47
(CHCO)₂O

邻苯二甲酸酐 74.1 S 131 284 12.7 1.52
C₆H₄ (CO)₂O

琥珀酸 59.0 S 180 235 13.1 1.57
HOOC (CH₂)₂COOH

琥珀酐 50 S 120 261 12.5 1.50
(CH₂CO)₂O

癸二酸 101.1 S 135 9.2 1.11
HOOC (CH₂)₈COOH

乙醇酸 67.1 S 148 3.2 1.58
HOOC CH₂O·CH₂·COOH

diglycolic acid

三官能性的酸及酐

柠檬酸 64 S 153 12.8 1.53
HOOC·CH₂·C (OH) (COOH)·CH₂·COOH

1, 2, 4-苯三甲酸 70 S 216 13.0 1.56
1, 2, 4, C₆H₃ (COOH)₃

Taimellitic acid

苯三甲酸酐(TMA) 64 S 165 12.9 1.55
O (CO)₂C⁶H₃COOH

四官能性的酸及酐

焦性苯四甲酸酐 54.5 S 288 400 14.0 1.68
O (CO)₂C⁶H₂ (CO)₂O

pyromellitic anhydride

甘油酯 (油)

蓖麻油 310 L 8.02 0.93

椰子油 218 L 7.65 0.92

玉米油 295 L 7.68 0.92

棉籽油 289 L 7.65 0.84

DCO 293 L 7.88 0.83

胡麻油 293 L 7.78 0.83

欧依沙克油 294 L 8.10 0.97

(Oito circa)

萨富落油 葵花油 <i>Sunflower</i>	203	L		7.7	0.02
豆油	203	L		7.7	0.2
一官能性醇					
丁醇 C_4H_9OH	74.1	L	116	6.8	0.2
戊醇(混合异构物) $C_5H_{11}OH$	88.2	L	134	6.8	0.
己醇 $C_6H_{13}OH$	102.2	L	157	6.8	0.82
异辛醇 $C_8H_{17}OH$	130.2	L	187	6.9	0.82
乙氧基乙醇 $C_2H_5O(CH_2)_2OH$	90.1	L	137	7.7	0.92
醇 $C_4H_9O(CH_2)_2OCH_2OH$ <i>Leptylcarbitol</i>	162.2	L	231	8.0	0.96
二官能性的醇					
乙二醇(EG) $OH(CH_2)_2OH$	3.10	L	198	9.3	1.12
丙二醇 $CH_3CH(OH)CH_2OH$	38.1	L	187	8.6	1.03
1,3丁二醇(BG) $CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$	45.1	L	205	8.4	1.0
戊二醇 $HO(CH_2)_4OH$	52.1	L	243	8.2	0.79
异戊二醇 $HOCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$ <i>neopentyl-glycol</i>	52.1	S	125 204	8.8	1.06
己二醇 $CH_3CH(OH)CH_2C(OH)(CH_3)_2$	59.1	L	246	9.3	1.12
二乙二醇 $OH(CH_2)_4O(CH_2)_2OH$	53.1	L	248	9.3	1.12
二丙二醇 $CH_3CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_3$	67.1	L	232	8.5	1.0

三乙二醇	75.1	L	288	9.4	1.161
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$					

三官能性的醇

甘油	30.7	L	18	290	10.5	1.22
----	------	---	----	-----	------	------

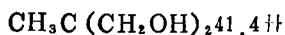


甘油 (99%)	31.0	L				
----------	------	---	--	--	--	--

甘油 (95%)	32.3	L				
----------	------	---	--	--	--	--

三羟甲基乙烷

TME	40.1	S	203	203	11.5	1.38
-----	------	---	-----	-----	------	------



三羟甲基丙烷

TMP	44.7	S	90	295	9.6	1.1
-----	------	---	----	-----	-----	-----



四官能性的醇

季戊四醇 PE	34.0	S	262		11.5	1.38
---------	------	---	-----	--	------	------



	48.5	S	164		12.2	1.46
--	------	---	-----	--	------	------



methylglycoside

六官能性的醇

双季戊四醇	42.4	S	222		11.4	1.37
-------	------	---	-----	--	------	------

43.5†



dipentaerythritol

山梨醇	30.4	S	98		12.4	14.9
-----	------	---	----	--	------	------



十 代表主要脂肪酸、

十十 某商品的当量值、

四、缩写及符号

为了正确理解醇酸的理论与计算，首先熟悉工艺上常用的缩写名称和符号是必要的。表1—3和表1—4列出常用的缩写字和符号，符号在各章节中还有它的定义。

表1—3

BG	乙二醇
DCO	脱水蓖麻油
EG	乙二醇
FA	脂肪酸
FM	甲醛
IPA	间(异)苯二甲酸
MA	顺丁烯二酸酐
NV	不挥发份含量
OL	油长
PA	邻苯二甲酸酐
Pbw	重量份数
PE	季戊四醇

编写字

PG	丙二醇
TDI	二异氰酸甲苯
TMA	苯三甲酸酐
TME	三羟甲基乙烷
TMP	三羟甲基丙烷
TO	松浆油(塔油)
TOFA	松浆油酸(塔油酸)
—OH	羟基
—COOH	羧基或酸基
—NCO	异氰酸基

表1—4

符 号

M	分子量 ($= W/m = FE$)
M	分子数 ($= W/M = e/F$)
mo	反应开始时存在的分子数
E	当量值 ($= W/e = M/F$)
L	当量数 ($= W/E = F \cdot m$)
Lo	反应开始时存在的当量数
LA	酸的当量数
LB	羟基的当量数
F	官能度 ($= M/E = e/m$)
W	重量
P	当酸值达到AN时反应完成的% (常用分数代表如80%以0.8表示之)
R	OH基当量总数与COOH基当量总数的比值 ($= e_B/e_A$)
AN	酸值 ($= 56100 \quad L_A/WNV$)
K	醇酸常数 ($= mo/e_A$)
Y	产率, 或得率

五、一些名词的意义

因为定义不严格, 醇酸树脂工艺上用的一些名词常常混淆, 现在讨论常用而又有不同解释的名词。

1、酸值或酸价 (按不挥发份计)

一个酸值或酸价的定义是中和1克醇酸树脂不挥发份的酸度，所需要的氢氧化钾（ $M=56.1$ ）的毫克数。这里的酸值是一按树脂的不挥发份计（并不是按漆料计算）。所以酸值因不挥发物而改变，也不随稀释度而改变。

酸值AN与醇酸树脂中不挥发份重量 W_{NV} ，和未反应的 $C-O-OH$ 基当量数 e_A 的关系如（1）式：

$$AN = 56.100 e_A / W_{NV} \quad (1)$$

2、超量羟基或超量羧基当量

超量羟基值指的是来自醇酸树脂各组分中的羟基超过羧基的当量数。因此如果来自醇酸各组分的OH基当量总数为 e_B ， $CO-OH$ 基当量总数为 e_A 。B代表超量OH基，R为 e_B 与 e_A 之比如（2）式。

$$R = L_B \text{ 总数} / e_A \text{ 总数}$$

超量OH基当量的%如（3）式

$$\text{超量OH基}\% = 100 (R - 1) \quad (3)$$

除了油度特别的长醇酸长树脂使用当量比例外，一般都按超量OH基设计配方。

有时候有的技术人员，不把醇酸所含油的OH基计算在总数之内，而以未化合成酯的OH基（投入多元醇）和 $C-O-OH$ 基（投入的多元酸）计算OH基超量值，为了区别，后者的OH基超量符号以r代表。

R和r的关系如（4）式，其中x等于油中一元脂肪酸，包括化合的和未化合的，酸当量数，在总酸当量中所占的分数。

$$R = r + x - rx \text{ 或 } r = (R - X) / (1 - x)$$

图1—3表示R，r和x的关系，如果醇酸组分中全部用油， $X=1.00$ $R=1.00$ ，如果是无油醇酸， $x=0$ ， $R=r$ 。因为醇酸树脂很少按 $COOH$ 基超量设计，所以r一定大于1。由（4）式重排。

$$R = r - x (r - 1)，\text{证明} R \text{ 常常小于} r。$$

虽然r值在某些场合很有用处，（如在第九章组成醇酸计图算中）如从醇酸理论配方设计的观点考虑就很成问题。因为油供给

的OH基和COOH，在醇酸组分中实际存在着，酯交换是醇酸反应的一部分，由油供给的OH基与COOH，很难略而不计。

3. 醇酸树脂组成的基础

设计醇酸配方首先按投料重量计算为方便。等到经小试和中试已证明配方可用时，再计算反应中物理与化学的损失，然后按醇酸成品的重量计算投料量。

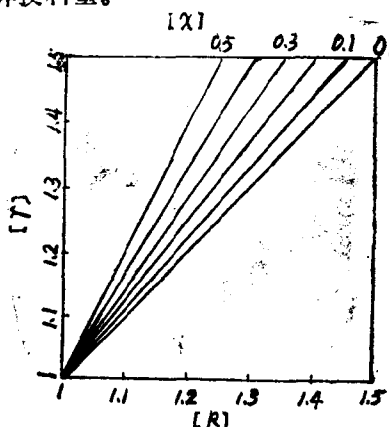


图1—3R—5r和Xr的关系图

4. 油含量或油度%

油度常常是指着一个醇酸树脂的最后产品中油含量的%而言。油含量等于醇酸树脂中所有脂肪酸的重量与完全酯化所需要的多元醇的重量（减去酯化反应发生的水重），按最后醇酸树脂产品总固体含量的%计算。

因为树脂反应中产生付产物而有化学损失，按投料量计算的油度，小于最后产品的油度值。这种差数仅仅是几个%，为设计试验配方，油度一般都按投料量计算，而不按最后产品计算。除非是有特别规格规定者外，两种油度值的影响不大。

5. 产率或得率。

醇酸树脂炼制产率随物理与化学的损失而异。除另有规定外，一般醇酸炼制损失，在计算产率时，仅计算水分。

第二章 影响醇酸树脂生产的 几项因素

本章除了讨论影响醇酸树脂生产的一些重要因素，很少涉及醇酸反应的化学问题。

一、原 料

1、纯度

一个醇酸树脂原料常常有一种或几种纯度等级；如甘油浓度就有几种如表1。纯甘油是指纯化合物1, 2, 3丙三醇而言。甘油则系商品纯甘油中含有少量水分。

表2—1

甘 油 等 级

等级	浓度	%	规格号	A.S.T.M
	规格	规格规定	联 帮	
		最低		
合 成	99.5	98.7	O-G-49Ia(B)	424°C
高比重	99.0	98.7	O-G-49Ia(B)	424°C
炸药用	99.0	98.7	O-G-49Ia(B)	
色黄蒸馏	97.0	96.0	O-G-49Ia(C)	
药用(美国)	96.0	95.0	美国药典XV	
U.S.P				

2、杂质

即使微量杂质也会影响醇酸反应。如在某种情况下，来自油脂的甘油与合成甘油的反应行为就不一样。